Die Vorgänge bei der Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in wäßrigen und alkalischen Lösungen und ihre präparative Ausnutzung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der Philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

Hans Grassmann
aus Grabow (Mecklenburg)

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Dezember 1934

Tag der Promotion: 8. Februar 1935

1 9 3 4

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

154

Referenten:

Professor Bodenstein

Professor Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 220 (1934), Heft 4

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 214/34

Versuchsteil

I. Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung

Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 sind bisher meist in der Weise gemacht worden, daß man die Zusammensetzung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit untersuchte, die in der bekannten Weise durch nacheinanderfolgendes Sättigen von Wasser mit SO_2 und H_2S oder durch Zusammenfließenlassen von wäßrigen Lösungen der beiden Gase hergestellt wird. Weil bei der angegebenen Arbeitsweise das Konzentrationsverhältnis beider Gase sich während der Versuchsdauer von ∞ bis etwa 1 ändert und stets ein Gas zeitweise in großem Überschuß vorhanden ist, hat man schließlich eine hauptsächlich Tetra- und Pentathionsäure enthaltende Lösung vor sich, deren Zusammensetzung einen sicheren Rückschluß auf die Bildungsreaktionen der Polythionsäuren nicht zuläßt. Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit von den Konzentrationsverhältnissen der eingeleiteten Gase wurde schon von H. DEBUS[1]) erkannt. Er erhielt durch Variieren der Gasmengen und der Art des Einleitens (z. B. Einleiten mit längeren Pausen, oder abwechselndes Einleiten) Lösungen, bei denen das Verhältnis von Pentathionsäure zu Tetrathionsäure zwischen 1 : 6 und 5 : 6 schwankte. Bei den neueren Untersuchungen[2]) nahm man gemessene Mengen der Ausgangsstoffe. Da man aber trotzdem einen jeweiligen Überschuß von SO_2 und H_2S nicht vermied, erhielt man ähnlich zusammengesetzte Lösungen. Daher lag den theore-

[1]) H. DEBUS, Lieb. Ann. **244** (1888), 76.

[2]) Z. B.: E. HEINZE, Journ. prakt. Chem. **99** (1919), 109; E. H. RIESENFELD u. W. FELD, Z. anorg. u. allg. Chem. **119** (1921), 225; F. FÖRSTER u. A. HORNIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1922), 86; F. FÖRSTER u. E. TH. MOMMSEN, Ber. **57** (1924), 258; H. BASSET u. R. G. DURRANT, Journ. chem. Soc. (1927), 1401.

tischen Betrachtungen das alte, schwierig zu deutende Herstellungsverfahren der WACKENRODER'schen Flüssigkeit zugrunde.

Wir haben nun die Versuchsbedingungen abgeändert, indem wir die im Verhältnis $H_2S : SO_2 = 2:1$ und $1:2$ trocken gemischten Gase[1]) bei verschiedenen Temperaturen gleichzeitig in langsamem Strom in Wasser einleiteten, so daß dauernd eine annähernd bestimmte Konzentration beider Gase vorhanden war, und untersuchten dann die erhaltene Lösung.

Versuchsanordnung: Als Reaktionsgefäß diente ein starkwandiger 500 cm^3-Kolben mit Gummistopfen, durch den ein bis nahe an den Boden des Kolbens reichendes Einleitungs- und ein kurzes Ableitungsrohr geführt war. Im Kolben befand sich bei jedem Versuch eine Wassermenge von 300 cm^3. Sie wurde vor Beginn des Versuchs auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht, die dann während des Einleitens durch Schütteln des Kolbens in einem Temperaturbad auf $\pm 0{,}5^0$ konstant gehalten wurde. Durch das Einleitungsrohr wurden die mittels CaO bzw. H_2SO_4 konz. getrockneten Gase, H_2S und SO_2, die getrennt zwei Strömungsmesser und gemeinsam eine v-förmige Mischdüse durchliefen, eingeleitet. Die Verbindung zwischen Mischdüse und Einleitungsrohr wurde erst hergestellt, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten eingestellt waren. Eingeleitet wurde im allgemeinen 8 Min. lang, und zwar betrugen die Strömungsgeschwindigkeiten bei einer Versuchsreihe mit dem Gasverhältnis $H_2S : SO_2 = 2:1$ 0,14 Liter/Min. H_2S und 0,07 Liter/Min. SO_2 Bei einer anderen Versuchsreihe mit dem Gasverhältnis $H_2S : SO_2 = 1:2$ waren die Strömungsgeschwindigkeiten umgekehrt. Nur bei den Versuchen, die bei 100^0 gemacht wurden, wurde das Gasgemisch längere Zeit (40 Min.) eingeleitet, weil sonst ein zu kleiner Teil der Gase in Lösung ging, und die erhaltene Polythionsäuremenge zu gering für die Analyse war. Die nicht in Reaktion gegangenen, gelösten Gase wurden im Vakuum bei 40^0 entfernt. Das Einleitungsrohr war dabei durch eine Kapillare ersetzt worden, durch die N_2 einströmte. Nachdem im Vakuum annähernd immer die gleiche Wassermenge von 50 cm^3 abdestilliert war, waren nicht in Reaktion getretene Gase ver-

[1]) Das Verhältnis $H_2S : SO_2 = 2:1$ haben wir gewählt, weil es der einzig möglichen Gleichung $2H_2S + H_2SO_3 = 3S + 3H_2O$, bei der aus der Reaktion zwischen beiden Gasen in wäßriger Lösung nur Schwefel und Wasser entsteht, entspricht. Wir betrachten diese Gleichung als die Bruttogleichung der WACKENRODER'schen Reaktion. — Das Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1:2$ dagegen entspricht den bisherigen Erfahrungen bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Lösung, bei der stets mit einem SO_2-Überschuß gearbeitet wird.

schwunden. Es wurde dann in der Lösung S_5O_6'', S_4O_6'', S_2O_3'' und in einigen Fällen SO_4'' und S quantitativ bestimmt. Die Bestimmung der Polythionsäuren erfolgte nach der bekannten und allgemein angewandten Methode von KURTENACKER und GOLDBACH[1]).

Wir erhielten dabei die in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellten Ergebnisse:

Tabelle 1 ($H_2S : SO_2 = 2 : 1$)

Versuchs-Nr.	Temperatur °C	Verbrauch an cm³ n/50-J für d. einzelnen Bestimm. 100 cm³ Lösung verbrauchen: Für sich	+ Sulfit	+Cyanid	+ Sulfid	Berechnet $^1/_{10}$ Millimole in der gesamten Reaktionslösung: S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	Gesamt-Polythionsäure	S_2O_3''	Ausgeschied. Schwefel in Millimolen
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	20	0,1	36,2	18,0	35,8	0	0	18,2	18,2	0,1	—
2	40	0,3	39,3	19,6	39,3	0	0	19,5	19,5	0,3	531
3	70	0,3	40,0	20,0	40,2	0	0	19,9	19,9	0,3	—
4	75	0,6	20,8	11,8	—	—	2,8	8,7	11,5	0,6	—
5	80	0,7	21,0	12,8	25,6	0	4,6	6,9	11,5	0,7	—
6	90	0,6	11,7	7,8	—	—	3,9	3,6	7,5	0,6	—
7[2])	100	0,1	4,4	3,0	5,9	0	1,6	1,4	3,0	0,1	—

[1]) A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 177. Bei dieser Methode wird durch Titration mit J-Lösung zunächst das vorhandene S_2O_3'' und SO_3'' bestimmt, dann werden die Polythionsäuren durch verschiedene Eingriffe zerlegt, wobei neues Thiosulfat entsteht. Da die einzelnen Polythionsäuren dabei verschiedene Molzahlen Thiosulfat liefern, lassen sich ihre Mengen durch Kombination der Jodzahlen berechnen. — Bei den Titrationen machte anfangs der in den Lösungen suspendierte, fein verteilte Schwefel, der sehr schwer zu entfernen ist, Schwierigkeiten. Da der Schwefel mit dem zur Zersetzung der Polythionsäuren zugegebenen Sulfit ebenfalls Thiosulfat bildete, kamen zunächst bei der Berechnung der Resultate für S_5O_6'' zu hohe, für S_4O_6'' zu niedrige Werte heraus. Den Fehler konnten wir nach vielen vergeblichen Versuchen, den Schwefel durch Elektrolytzusätze zu entfernen, dadurch beseitigen, daß wir die Lösung, nachdem die Hauptmenge S mit $LaCl_3$ entfernt war, gründlich mit Zinkcarbonat schüttelten. Das voluminöse Carbonat hatte dann den S adsorbiert und das Filtrat war klar. Die so behandelten Analysenlösungen ergaben einwandfreie Resultate. Sie waren gleichzeitig neutralisiert worden, so daß sich Neutralisation für die Einzelbestimmungen erübrigte, und Zersetzung durch Alkaliüberschuß nicht zu befürchten war. Außerdem werden so etwa noch vorhandene Spuren H_2S entfernt. Von der im Meßkolben aufgefüllten Lösung wurden nun gleiche Mengen für die Bestimmung der Jodzahlen und für die gravimetrische SO_4''-Bestimmung entnommen.

[2]) Bei diesem Versuch wurde 40 Minuten lang eingeleitet gegenüber sonst 8 Minuten. Die angegebenen Zahlen sind durch Division mit 5 aus den eigentlichen Analysenwerten erhalten.

Tabelle 2 ($H_2S : SO_2 = 1 : 2$)

Versuchs-Nr.	Temperatur °C	Verbrauch an cm³ n/50-J für d. einzelnen Bestimm. (100 cm³ Lösung verbrauchen)				Berechnet $^1/_{10}$ Millimole in der gesamten Reaktionslösung					Ausgeschied. Schwefel in Millimolen
		Für sich	+ Sulfit	+ Cyanid	+ Sulfid	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	Gesamt-Polythionsäure	S_2O_3''	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
8	40	0,2	40,2	20,1	—	—	0	20,0	20,0	0,2	375
9	70	0,7	43,6	22,1	44,0	0	0,6	21,5	22,1	0,7	—
10[1])	100	0,2	6,2	4,2	8,5	0	2,2	1,9	4,1	0,2	—

Die Versuchsergebnisse der Tabellen 1 und 2 sind mit den Gasverhältnissen $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ und $1 : 2$ erhalten worden. Die Spalten 7 und 9 beider Tabellen zeigen, daß bei gewöhnlicher Temperatur bei der von uns angegebenen Herstellungsweise der WACKENRODER'schen Flüssigkeit von allen Polythionsäuren nur Pentathionsäure entsteht. Erst von 70° ab aufwärts macht sich Tetrathionsäure bemerkbar. Gleichzeitig beginnt Pentathionsäure abzunehmen; das bedeutet, daß aus ihr Tetrathionsäure entsteht (Versuche 3 und 4 der Tabelle 1, Spalte 8 und 9). Bei weiter gesteigerter Temperatur entstehen beide Säuren in etwa gleicher, aber wegen der nun geringen Löslichkeit von H_2S und SO_2 nur in kleiner Menge. Trithionsäure[2]) wurde nicht gefunden (Spalte 7), dagegen stets Thioschwefelsäure (Spalte 11) in Übereinstimmung mit dem Befunde anderer Autoren. Schwefelsäure tritt in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit gewöhnlich nur in Spuren auf. Bei allen Versuchen, die unter Vermeidung der Luftoxydation in einer N_2-Atmosphäre gemacht wurden, fanden wir sie nicht. Bei Temperaturen über 40° bestand jedoch die Möglichkeit, daß H_2SO_4 infolge der Zersetzung von Polythionsäuren erschien. Aber die Fällungen mit $BaCl_2$ waren so gering, daß sie vernachlässigt werden konnten, sie blieben aus, wenn Luftzutritt vermieden wurde. Schwefel bzw. Hydropolysulfid wurde bei unseren Versuchen ebenso wie bei der üblichen Herstellungsweise der WACKENRODER'schen Flüssigkeit in sehr großer Menge gebildet, und zwar

[1]) Vgl. Fußnote 2 S. 3.

[2]) Die nach der KURTENACKER-GOLDBACH'schen Methode für sie zu errechnenden Werte lagen unmittelbar bei 0. Bemerkenswert ist, daß Trithionsäure auch bei den Versuchen bei höherer Temperatur nicht auftrat. Auch in der gewöhnlichen WACKENRODER'schen Flüssigkeit ist sie nur in Spuren vorhanden.

um so mehr, je mehr H_2S im Verhältnis zu SO_2 angewandt wurde (Spalte 12 beider Tabellen). Die zum Schwefel und Hydropolysulfid führenden Reaktionen finden also auch bei unserer Einleitungsmethode in bevorzugtem Maße statt[1]).

Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist die Feststellung der ausschließlichen Anwesenheit von Pentathionsäure und des Fehlens der sonst neben S_5O_6'' mindestens in gleicher Menge gefundenen Tetrathionsäure[2]) in den bei gewöhnlicher Temperatur hergestellten Lösungen. Wir führen diesen Unterschied auf das Nichtzustandekommen sekundärer Umsetzungen bei der von uns benutzten Versuchsanordnung zurück, bei der nicht durch zeitweiligen Gasüberschuß S_5O_6'' zu S_4O_6'' abgebaut werden kann. Oberhalb von 70° entsteht bei uns Tetrathionsäure offenbar durch Abbau der Pentathionsäure. Auffallend ist, daß der Abbau selbst bei 100° nur bis zum S_4O_6'' erfolgt, und auch nur teilweise. S_3O_6'' oder SO_4'', die tiefgreifende Zersetzung anzeigen würden, entstehen nicht merklich.

II. Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 in alkalischer Lösung

Wir machten nun den Versuch, durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 in Natronlauge einen näheren Einblick in die Wackenroder'sche Reaktion zu gewinnen: Während in rein wäßriger Lösung durch die Wechselwirkung zwischen H_2S und SO_2 fast nur Pentathionsäure entstanden war, blieb die Reaktion in den alkalischen Lösungen auf der Thiosulfatstufe stehen, wenn das Einleiten nur bis zur Neutralität der Lösung erfolgte. Meist erhielt man reine Thiosulfatlösungen, bisweilen aber auch Gemische von Thiosulfat mit Sulfit und wenig Trithionat. Die Zusammensetzung hing, wie sich ergab, von dem Mischungsverhältnis der Gase ab. Wir untersuchten diese Abhängigkeit quantitativ und entwickelten auf Grund der Ergebnisse eine Methode zur Darstellung reiner Thiosulfate.

Dazu leiteten wir in 4-Natronlauge unter Rühren H_2S und SO_2 in verschiedenen Verhältnissen ($H_2S : SO_2 = 1 : 2{,}5$ bis $1 : 0{,}8$) ein, und zwar solange, bis die Lösungen gerade neutral gegen Lackmus reagierten. Beide Gase durchliefen dabei Strömungsmesser und getrennte Einleitungsröhren. Die Lösung färbte sich beim Einleiten allmählich gelb. In der Nähe des Neutralpunktes begann die gelbe

[1]) Eine Schwefelbilanz aufzustellen, erschien für unser Ziel zwecklos, zumal stets ein Teil der eingeleiteten Gase entwich, ohne in Reaktion gegangen zu sein.

[2]) R. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV, 1, 1, S. 543.

Farbe wieder zu verschwinden. Die Lösung nahm dann kein H_2S mehr auf. Sobald sie ganz farblos geworden war, reagierte sie gegen Lackmus neutral. Freier Schwefel trat erst gegen Ende des Einleitens in feiner Verteilung in der Nähe der Einleitungsröhren auf, verschwand aber bei kräftigem Rühren fortlaufend wieder bis auf Spuren, die sich nachher leicht abfiltrieren ließen[1]). Ein Teil der im Vakuum von nicht in Reaktion getretenen Gasen befreiten und aufgefüllten Lösung wurde quantitativ analysiert und S_2O_3'', SO_3'', S_3O_6'' nach KURTENACKER und GOLDBACH (l. c.) bestimmt[2]). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 3

Versuchs-Nr.	Verhältnis $H_2S:SO_2$	Strömungsgeschwindigkeit Liter/Min.		Verbrauch an cm^3 n/10-J pro 10 cm^3 Lösung			Millimole in der gesamten Lösung			Gesamtschwefel in der Lösung Millimole	
		H_2S	SO_2	a) Lösung unmittelbar	b) mit CH_2O und Essigsäure	c) nach Koch. mit Soda	S_2O_3''	SO_3''	S_3O_6''	aus Spalte 8—10 ber.	nach Oxydation gef.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	1:2,5	0,08	0,20	31,8	11,2	12,0	11,2	10,3	1,6	37,5	37,7
2	1:1,8	0,09	0,16	16,1	13,1	13,1	13,1	1,5	0,0	28,7	28,7
3	1:1,4	0,12	0,17	23,8	21,9	21,9	21,9	1,0	0,0	44,8	45,0
4	1:0,8	0,15	0,12	23,0	22,8	22,8	22,8	0,1	0,0	45,7	45,8

Aus der Tabelle 3 geht hervor, daß beim Einleiten von H_2S und SO_2 in alkalische Lösung beim Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 2{,}5$ fast in gleichen Mengen Thiosulfat, Sulfit und eine erhebliche Menge Trithionat entsteht[3]). Selbst beim Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 1{,}8$ entsteht noch mehr als 10% Sulfit. Erst mit fortschreitender Änderung des Verhältnisses zugunsten von H_2S verschwindet S_3O_6'' ganz und SO_3'' nimmt rasch ab, so daß es beim Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 0{,}8$

[1]) Der vorübergehend in der Nähe des Neutralpunkts erscheinende Schwefel entsteht durch Reaktion von H_2S mit örtlich vorhandenem sauren Sulfit und verschwindet wieder, indem er mit noch vorhandenem Sulfid Polysulfid bildet, wie die Gelbfärbung der Lösung anzeigt.

[2]) Das Entstehen höherer Polythionate in alkalischer Lösung war nicht zu erwarten nach A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 363. Nur wenn beim Einleiten der Neutralitätspunkt überschritten wurde, war S_4O_6'' in Spuren nachweisbar.

[3]) Trithionat entsteht bekanntlich durch die Einwirkung von H_2SO_3 auf schon gebildetes Thiosulfat. Verringert man die HSO_3'-Konzentration, so wird die Trithionatbildung erschwert bzw. unmöglich gemacht.

fast ganz verschwunden ist. Dafür nimmt die Ausbeute an S_2O_3'' zu, so daß fast nur Thiosulfat entsteht. Zur Erreichung gleicher Ausbeute an Thiosulfat wie bei der Thiosulfatbildung aus Hydrosulfid und Bisulfit ist bei uns im stöchiometrischen Verhältnis zu SO_2 mehr H_2S erforderlich. Jedoch geht stöchiometrisch nicht mehr H_2S als dort in die Reaktion ein, wie sich aus der fast quantitativen Umwandlung der NaOH in Thiosulfat ergibt[1]).

Einen anderen Teil des Filtrates dampften wir ein und ließen auskristallisieren. Das aus Versuch 3, Tabelle 3 erhaltene Thiosulfat ist bereits zu 99% rein, und das nach Versuch 4 hergestellte Salz ist völlig rein. Das Verfahren kann also zur Herstellung reiner Thiosulfate benutzt werden.

Präparative Versuche

Darstellung von reinem Natriumthiosulfat: In einem Kolben werden 30 g NaOH in 200 cm^3 H_2O gelöst und H_2S und SO_2 in kräftigem Strom so eingeleitet, daß der H_2S-Strom ein wenig stärker ist als der SO_2-Strom. Man kann dabei die Gase ungetrocknet verwenden, sie brauchen nicht gemischt, sondern können einzeln eingeleitet werden. Statt der Strömungsmesser braucht man nur Waschflaschen von gleichen Abmessungen einzuschalten und das Verhältnis der Blasenzahl in ihnen abzuschätzen. Wenn gegen Ende des Versuchs freier Schwefel auftritt, muß der Kolben kräftig umgeschwenkt werden, wobei S meist vollständig wieder in Lösung geht. Jetzt kann der H_2S-Strom abgestellt werden. Sobald die vorher gelbe Lösung farblos wird und Lackmus neutrale Reaktion anzeigt, ist auch mit dem Einleiten von SO_2 aufzuhören. Die Lösung wird, wenn nötig, filtriert, unter Rühren weitgehend eingedampft und zum Kristallisieren hingestellt. Ausbeute etwa 180 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$[2]). Die Dar-

[1]) Nimmt man das Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 2$, wie bei der Thiosulfatbildung aus Hydrosulfid und Bisulfit, so macht sogleich bei der Bildung der sauren Salze HSO_3' aus dem Hydrosulfid H_2S frei, so daß eine Lösung entsteht, die einen Bilsulfitüberschuß enthält. Die Entstehung von Bisulfit über das molekulare Verhältnis $HS' : HSO_3' = 1 : 2$ hinaus, können wir, wie der Versuch 2, 3, 4 zeigt, nur durch einen anfänglichen Überschuß von H_2S verhindern. Später entweicht überschüssiger H_2S, besonders gegen Ende der Reaktion, in Blasen aus der Lösung. Man kann dann den H_2S-Strom abstellen, ohne daß das Ergebnis ein anderes wird.

[2]) Die Methode hat vor ähnlichen Verfahren den Vorzug, daß keinerlei Wägungen gemacht werden müssen, und das Ende der Reaktion einfach am Farbwechsel der Lösung zu erkennen ist.

stellung anderer Thiosulfate kann entsprechend erfolgen. Von den Erdalkalithiosulfaten läßt sich z. B. das Calciumsalz auf diese Weise bequem herstellen. Man geht dazu von einer Aufschwemmung von $Ca(OH)_2$ aus, die man durch Ablöschen von CaO mit viel Wasser hergestellt hat. Das Hydroxyd hält man während des Einleitens durch gutes Rühren in Suspension. Es verschwindet allmählich, und das Ende der Reaktion ist da, wenn die Lösung gegen Lackmus neutral reagiert. Nach Filtration und Einengen in bekannter Weise erhält man das Ca-Salz.

III. Einwirkung von H_2S und SO_2 auf Thiosulfate

Bei den Versuchen im Teil II hatten wir die Beobachtung gemacht, daß Spuren Tetrathionat auftraten, sobald wir das Einleiten von H_2S und SO_2 in NaOH über den Neutralpunkt der Lösung hinaus fortsetzten (vgl. Anm. 2 S. 6). Leiteten wir beide Gase genügend lange ein, so verschwand in der jetzt schwach sauren und von Schwefel immer mehr getrübten Lösung das Thiosulfat allmählich und die Lösung enthielt schließlich nur Tetra- und etwas Pentathionat. Wir hatten also Thiosulfat vollständig in Polythionat übergeführt.

Da in der Wackenroder'schen Flüssigkeit stets Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt der Polythionsäurebildung angenommen wird, so sollte man auch hier entsprechend den Ergebnissen im Teil I vorwiegend Pentathionatbildung erwarten. Aber in der nur schwach sauren Lösung und vor allem in Gegenwart von viel S_2O_3'' und SO_2 ist Pentathionat wenig beständig und wird, wie bekannt, weitgehend zu Tetrathionat und Schwefel abgebaut, so daß man hauptsächlich Tetrathionat erhält. Die Polythionat erzeugenden Vorgänge müssen hier durchaus die gleichen wie in der Wackenroder'schen Flüssigkeit sein. Über die Art dieser Vorgänge waren zunächst zwei ganz verschiedene Vorstellungen möglich:

Nach Hertlein, Raschig u. a.[1]) wirkt SO_2 auf Alkalithiosulfat unter Polythionatbildung ein nach:

$$2\,K_2S_2O_3 + 3\,SO_2 = K_2S_3O_6 + K_2S_4O_6.$$

Da wir nun beim gleichzeitigen Einleiten von SO_2 und H_2S Thiosulfat wenig Trithionat, hauptsächlich aber Tetra- und Pentathionatlösungen erhielten, schien es zunächst möglich, daß intermediär ent-

[1]) H. Hertlein, Z. phys. Chem. **19** (1896), 287; F. Raschig, Schwefel- und Stickstoffstudien, 1924, S. 295; A. Kurtenacker u. A. Matejka, Z. anorg. u. allg. Chem. **193** (1930), 367.

stehendes Trithionat zu Tetra- und Pentathionat aufgeschwefelt wird, und zwar durch naszierenden Schwefel aus der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 . Der Frage, ob eine rasche Aufschwefelung von S_3O_6'', wie sie bei unseren Versuchen vor sich gegangen sein müßte, überhaupt möglich ist, legten wir große Bedeutung bei, weil nach Basset und Durrant[1]) in der Wackenroder'schen Flüssigkeit die Trithionsäure die primär gebildete Polythionsäure ist, der durch Aufschwefelung die Tetra- und Pentathionsäure ihre Entstehung verdanken sollen. Andererseits war die Möglichkeit der Polythionatbildung durch Reaktion von Thiosulfat mit einem hypothetischen labilen Zwischenprodukt[2]) der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 gegeben. Es wurde nun versucht, die Polythionatbildung zu klären:

1. Wir stellten Thiosulfatlösungen nach der im Teil II beschriebenen Methode her und setzten das Einleiten der Gase über den Neutralpunkt hinaus fort, wobei viel S ausfiel, und die Azidität der Lösung zunahm. Es gelang bei einigen Versuchen aus 1 n-NaOH, abgesehen von ausgefallenem Schwefel, reine Tetra- und Pentathionatlösungen zu erhalten, bei anderen erhielt man Lösungen von Tetrathionat mit Trithionat und Thiosulfat gemischt. Wie bei der Bildung von Thiosulfat hing die Zusammensetzung der Lösung von der Wahl des Gasverhältnisses ab. Reine Tetra- und Pentathionatlösungen wurden nur dann erhalten, wenn während der Thiosulfatbildung, d. h. bis zur Erreichung des Neutralpunktes, mit dem für die Thiosulfatbildung erforderlichen Überschuß von H_2S gearbeitet wurde (Verhältnis $H_2S : SO_2$ größer als $1 : 1$)[3]). Zur Umwandlung von Thiosulfat in Polythionat mußte das Verhältnis der Gase geändert und ein SO_2-Überschuß angewandt werden ($H_2S : SO_2$ kleiner als $1 : 4$). Die Polythionatbildung ging in der sauer gewordenen Reaktionslösung beim Verhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 3$ überhaupt nicht merklich vonstatten, dagegen bei $H_2S : SO_2 = 1 : 5$ verhältnismäßig schnell. Weitere Änderung des Verhältnisses zugunsten von SO_2 hatte keinen wesentlichen Einfluß.

Wir stellten folgenden quantitativen Versuch an:

---

[1]) l. c.

[2]) Ein solches labiles Zwischenprodukt wird von allen Forschern für das Verständnis der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 als Arbeitshypothese herangezogen.

[3]) Der Überschuß von H_2S im Anfang ergab nach dem Befund im Teil II SO_3''-freie Lösung. Das war notwendig, weil SO_3'' bei dem nachfolgenden Umwandlungsprozeß von Thiosulfat in Tetra- und Pentathionat durch Abbau von Polythionat nach $S_5O_6'' + SO_3'' = S_4O_6'' + S_2O_3''$ und $S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3''$ störend wirkt.

In 100 cm³ einer 1-molaren Lösung aus $Na_2S_2O_3$, das pro Mol nur 0,004 Mol SO_3'' als Verunreinigung enthielt, wurde H_2S und SO_2 im Verhältnis 1 : 5 mit der Strömungsgeschwindigkeit 0,02 und 0,10 Liter/Min. 3 Stunden lang unter kräftigem Rühren eingeleitet. Nach Entfernung gelöster Gase im Vakuum, Filtrieren und Auffüllen der Reaktionsflüssigkeit wurde eine bestimmte Menge analysiert. Die Analyse ergab, auf die Gesamtmenge berechnet, folgenden Befund:

Tabelle 4

Millimole							
Ausgangsmenge S_2O_3''	S_2O_3''	SO_3''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	Gesamt-Polythionat	ausgeschied. S
1	2	3	4	5	6	7	8
100	Spur	0	0	69,1	57,0	126,1	488

Nach 3 Stunden war also das Thiosulfat bis auf eine gerade noch nachweisbare Spur, die in Polythionatlösungen stets vorhanden ist, zu Tetra- und Pentathionat umgewandelt. S_3O_6'' war nicht vorhanden, dafür aber eine kleine Menge Sulfat, die bei diesem Versuch nicht bestimmt wurde. S_4O_6'' und S_5O_6'' waren, wie die stark saure Reaktion der Lösung anzeigte, z. T. als freie Säuren da. Um in den Verlauf dieser Umbildung des Thiosulfats Einblick zu erhalten, haben wir den Versuch mehrmals abgebrochen, als die Umsetzung des Thiosulfats noch nicht vollständig war. Dazu stellten wir Lösungen von etwa 50 Millimolen $Na_2S_2O_3$ in 100 cm³ H_2O her und leiteten wie im vorigen Versuch die Gase ein. Einen Versuch brachen wir nach 30 Min., einen zweiten nach 35 Min. und einen dritten nach 90 Min. ab. Wir erhielten die in Tabelle 5 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 5

Versuchs-Nr.	Eingeleitet		Gefundene Millimole							S_2O_3'' verbraucht		Polythionat entstanden
	in Millimole S_2O_3''	Min.	S_2O_3''	SO_3''	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	SO_4''	2H·	Millimole	Prozent der Ausgangsmenge	Millimole
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	49,6	30	26,4	0	7,2	13,6	3,2	0,6	0,1	23,2	46,8	24,0
2	49,6	35	27,6	0	5,2	13,6	4,2	0,8	0,1	22,0	44,4	23,0
3	48,8	90	0,8	0	1,8	26,1	18,9	1,9	0,2	48,0	98,3	46,8
4	49,5	300	Spur	0	0	29,9	38,5	4,9	22,8	49,5	100	68,4

Im Gegensatz zu den Versuchen in wäßriger Lösung fällt bei diesem Einleiten in Thiosulfat auf, daß S_4O_6'' gegenüber S_5O_6'' im Überschuß ist. Das überwiegende S_4O_6'' läßt sich, wie wir nachher zeigen werden, präparativ zur Gewinnung von Tetrathionaten ausnutzen, zumal bei der geringen Azidität solcher Lösungen und bei Gegenwart von SO_2 Pentathionat zu Tetrathionat und Schwefel abgebaut wird, und Trithionat in saurer Lösung allmählich in S_2O_3'' und SO_4'' zerfällt. Die Menge der auftretenden Säure ist zunächst gering (Versuch 1, 2) und steigt erst stärker an, wenn alles S_2O_3'' verbraucht ist. Damit beginnt auch der Anstieg des S_5O_6''.

Besonders auffällig ist, daß hier S_3O_6'' erscheint, während es beim Einleiten von H_2S und SO_2 in wäßrige Lösung vollständig fehlt. Trotzdem ist es nicht verwunderlich, denn wir behandeln Thiosulfatlösungen mit SO_2, wobei, wie bekannt ist, Trithionat entsteht[1]). Die Trithionatbildung ist aber nur eine nebenher verlaufende Teilreaktion, denn wir finden mit zunehmender H-Ionenkonzentration zunehmende Mengen von SO_4'' (Spalte 9), die der Größenordnung nach nur aus dem Trithionatzerfall stammen können, der in saurer Lösung mit merklicher Geschwindigkeit unter Bildung von S_2O_3'' und SO_4'' verläuft.

2. Jetzt ist die Frage zu entscheiden, ob etwa Trithionat aufgeschwefelt wird. Setzt man einer Trithionatlösung feinverteilten Schwefel zu, so findet in der Zeit, in der bei unserem Versuch die Polythionatbildung aus Thiosulfat vor sich geht, keine Aufschwefelung statt. Auch aus dem Pentathionatzerfall in schwach saurer Lösung entstehender Schwefel (nach: $S_5O_6'' = S_4O_6'' + S$) wirkt auf Trithionat nicht aufschwefelnd. Zu diesem Zweck blieb eine Lösung von 3,8 Millimol Pentathionsäure und 15,2 Millimol Kaliumtrithionat in 50 cm^3 H_2O 24 Stunden stehen und wurde dann analysiert. Gefunden wurden 1,9 Millimole S_5O_6'', 10,3 Millimole S_3O_6'' und 2,8 Millimole S_4O_6''. In dieser verhältnismäßig langen Zeit hatte also nur ein Teil der Pentathionsäure reagiert, vom Trithionat war ein weit größerer Anteil durch Zerfall als etwa durch Aufschwefelung verbraucht worden. Eine schnell verlaufende Umsetzung von Trithionat zu Tetrathionat durch aus H_2S und SO_2 entstehende Pentathionsäure ist also nicht möglich. Auch sind die Wechselwirkungen zwischen den Polythionsäuren langsam verlaufende Vorgänge.

---

[1]) F. Förster u. R. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 161: $S_2O_3'' + 4HSO_3' + 2H^{\cdot} = 2S_3O_6'' + 3H_2O$.

3. Nun war es noch möglich, daß aus dem Thiosulfat erst Trithionat gebildet und dieses dann beim gleichzeitigen Einleiten von H_2S und SO_2 in höhere Polythionate umgewandelt wird. Um dies zu klären, setzten wir folgenden Versuch an:

Etwa 7 g eines schwach SO_4''- und S_4O_6''-haltigen Kaliumtrithionats wurden in 50 cm^3 H_2O gelöst (Lösung 0,5 molar). Ein Teil der Lösung wurde sofort, die Hauptmenge nach 35 Min. langem Einleiten von H_2S und SO_2 im Verhältnis 1 : 5 und Absaugen der freien Gase analysiert. Auf die Gesamtmenge umgerechnet, ergaben sich die folgenden Werte:

Tabelle 6

Versuchs-Nr.	Analyse	Millimole						
		S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	S_2O_3''	SO_3''	SO_4''	$2H^+$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Vor dem Einleiten	27,8	0,4	0	0	0	1,1	0
	Nach dem Einleiten	27,0	10,7	0,3	0,1	0	1,7	9,6
2	Vor dem Einleiten	25,0	0,3	0	0	0	1,0	0
	Nach dem Einleiten	23,8	12,0	0,7	0,2	0	1,9	10,5

Bei diesen Versuchen hat die Trithionatmenge nur wenig abgenommen, und zwar, wie die starke SO_4''-Bildung zeigt, vorwiegend durch Zersetzung (Spalte 3 und 8), S_4O_6'' und S_5O_6'' sind überwiegend als freie Säuren entstanden (Spalte 9). Es hat also keine nennenswerte Aufschwefelung stattgefunden.

Da nach diesen Versuchen eine schnelle Umwandlung von Trithionat etwa durch Aufschwefelung in höhere Polythionate nicht in Frage kommt, bleibt zur Erklärung der Thiosulfatumwandlung in Polythionate nur die Reaktion des Thiosulfats mit einem labilen Zwischenprodukt der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 übrig. Gelingt es nachzuweisen, daß ein solches, hypothetisch schon längst gefordertes[1]) Zwischenprodukt existiert, so ist damit ein Weg für die Bildung der Polythionate gezeigt. Bevor wir jedoch im Teil IV auf das Zwischenprodukt selbst eingehen, wollen wir eine präparative Anwendung der Reaktion von H_2S und SO_2 mit Thiosulfat beschreiben.

[1]) Vgl. z. B. F. Förster, Z. anorg. u. allg. Chem. 177 (1929), 67.

Präparative Versuche[1])

Calciumtetrathionat: Dieses Salz war bisher nicht bekannt und deshalb von besonderem Interesse, weil bisher überhaupt noch keine Calciumpolythionate dargestellt waren. Es gelang uns, die bisher unbekannte Verbindung $CaS_4O_6 \cdot 2H_2O$ in einfacher und ergiebiger Weise herzustellen. Sie erwies sich als ein Körper von interessanten Löslichkeitseigenschaften, da es sich bei den Herstellungsversuchen herausstellte, daß das Salz alkohollöslich war. Wir arbeiteten folgende Vorschrift zur Darstellung des Calciumtetrathionats aus:

Vorschrift: 50 g CaO werden abgelöscht und mit 200 cm^3 H_2O in einem $^1/_2$ Literkolben aufgeschlämmt. In die Aufschlämmung wird unter kräftiger Rührung etwa 1 Liter/Min. H_2S und 0,5 Liter/Min. SO_2 bis zur Neutralisation eingeleitet, wobei Calciumthiosulfat gebildet wird. Sodann wird das Verhältnis der Gase auf 0,1 Liter/Min. H_2S und 0,5 Liter/Min. SO_2 geändert und solange eingeleitet, bis eine vom Schwefel abfiltrierte und im Vakuum von gelösten Gasen befreite Probe mit $HgNO_3$ fast rein gelbe Fällung ergibt (Dauer etwa 10 Stunden). Nun wird der im Laufe des Einleitens abgeschiedene Schwefel abgesaugt und das Filtrat bei 40° unter Wasserstrahlvakuum annähernd bis zur Trockne eingedampft. Die Salzmasse wird auf der Nutsche und später auf einem Tonteller möglichst gut abgepreßt. Darauf wird sie in wenig trockenem Alkohol (etwa 100 cm^3) gelöst, wobei etwas Calciumsulfat zurückbleibt, das abfiltriert werden muß. Die Lösung wird nun in 500 cm^3 trockenen Äther langsam eingegossen, wobei Calciumtetrathionat[2]) als weißes, fein kristallines Pulver ausfällt, das abgesaugt, mit wenig Alkohol/Äther und darauf mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator über Paraffinöl von Äther befreit wird. Ausbeute etwa 70 g.

Analyse: Das Verhältnis S : Ca war 3,98 : 1, d. h. es lag Tetrathionat vor. Aus der Differenz der Prozentzahlen von S und Ca gegenüber den theoretischen von CaS_4O_6 ergab sich ein Kristallwassergehalt von 2 Mol.H_2O.

$CaS_4O_6 \cdot 2H_2O$	Ber. S 42,70%	Ca 13,34%
	Gef. S 42,56%	Ca 13,36%

[1]) Es sind hier nur einige Beispiele angeführt. Die Methoden lassen sich auch auf zahlreiche andere Verbindungen ausdehnen, deren Darstellung hier nicht aufgeführt wird.

[2]) Es entsteht beim Einleiten auch Pentathionat, aber wegen der abbauenden Wirkung des SO_3'' auf S_5O_6'' nur wenig; es zerfällt bei der geringen Azidität der präparativ aufgearbeiteten Lösung nachher vollständig.

Calciumtetrathionat kristallisiert also ebenso wie das entsprechende Bariumsalz mit 2 Molekülen Wasser. Es ist wie alle Tetrathionate leicht löslich in Wasser. Im Gegensatz zum Barium- und Strontiumsalz (und auch zu den Alkalithionaten) ist es auch in Alkohol und Aceton löslich und stellt mit dieser Eigenschaft die Verbindung zu den Schwermetallpolythionaten her. Von diesen unterscheidet es sich aber durch seine verhältnismäßig große Beständigkeit: Seine Lösungen zeigen nach mehreren Tagen noch keine merkliche Zersetzung; in feuchtem Zustande aufbewahrtes Salz ebenfalls nicht. Vollständig trockenes, nach der obigen Vorschrift hergestelltes $CaS_4O_6 \cdot 2H_2O$ war bei Aufbewahrung in Flaschen mit einfachem Korkstopfen nach 10 Monaten noch unzersetzt.

Eisenpentathionat: Eisenpolythionate waren bisher nur in Lösung und im Gemisch mit anderen Stoffen bekannt[1]). Wir versuchten daher, festes Ferrotetrathionat nach unserer Methode darzustellen. Die Versuche führten uns zur Darstellung von Ferropentathionat mit gleichzeitigem Nachweis der Existenz von sauren Ferropolythionaten.

Wir gingen vom Eisenoxydhydrat aus, das aus 50 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in der üblichen Weise durch Fällen mit NH_3 und wiederholtes Dekantieren bis zur Elektrolytfreiheit hergestellt wurde[2]). Das Einleiten von H_2S und SO_2 wurde wie beim Calciumtetrathionat vorgenommen. Aber erst nach 4 Stunden war die braune Färbung völlig der durch Schwefelausscheidung hervorgerufenen, gelblichweißen Färbung gewichen. Die Lösung war stark sauer, gab aber noch schwarzbraune Hg-Reaktionen. Jetzt änderten wir das Gasverhältnis $H_2S : SO_2$ von 2:1 auf 1:5, bis die Hg-Reaktion nach Entfernung der gelösten Gase gelb war. Die Lösung wurde ebenso, wie bei CaS_4O_6 beschrieben, weiter verarbeitet, da Eisenpolythionat wie andere Schwermetallpolythionate alkohollöslich sein mußte. Das beim Eindampfen der Reaktionslösung im Vakuum erhaltene Rohsalz[3]) löste sich bis auf einen geringen

[1]) J. Fordos u. A. Gelis [Journ. Pharm. et Chem. 4 (1842), 333] haben einst eine Lösung hergestellt, die u. a. Salze des FeS_4O_6 enthielt.

[2]) Die Herstellung durfte nicht zu lange dauern, damit nicht die Umsetzung mit H_2S und SO_2 infolge Alterung des Hydroxydes erschwert wurde. Wir nahmen deshalb die Dekantation der Fe-Fällung in einem 5-Liter-Gefäß vor, wobei nach mehrfachem Dekantieren innerhalb einer Stunde ausreichende Reinheit des Hydroxyds erreicht wurde.

[3]) Weitgehende Trocknung des Rohsalzes war noch wichtiger als bei dem Ca-Salz, da sonst beim Versuch der Umfällung aus alkoholischer Lösung das Polythionat auch bei Verwendung von sehr viel Äther in einer getrennt bleibenden, wäßrig alkoholischen Schicht gelöst blieb.

sulfathaltigen Rückstand in Alkohol. Aus der intensiv grünen alkoholischen Lösung konnte Fe-Polythionat als weißes, leicht grünstichiges Pulver mit Äther gefällt werden. Nach dem Waschen mit Äther und Entfernen des Äthers im Vakuumexsikkator über Paraffinöl wurde das Fe-Polythionat analysiert. Das Verhältnis S zu Fe war 5,81 : 1. Der hohe Schwefelgehalt zeigte an, daß entweder ein höheres Polythionat beigemengt oder z. T. saures Salz gebildet worden war. Das letztere war der Fall. Die Menge des sauren Salzes mußte sich daher durch Titration mit Alkali ermitteln lassen.

Wir versuchten zunächst mit Methylorange als Indikator zu titrieren, jedoch war kein einwandfreier Endpunkt zu erkennen. Potentiometrisch gemessen zeigte eine Lösung von 0,1 g des Salzes in 50 cm^3 H_2O ein p_H von 2,8, enthielt also mehr Säure als durch Hydrolyse allein hätte entstehen können. Im Verlauf der Titration zeigte sich aber keine Unstetigkeit der p_H-Kurve vor dem Endpunkt der Hydroxydfällung. Bis dahin verlief die Kurve gleichmäßig langsam ansteigend, so daß eine Unterscheidung der von saurem Salz und von Hydrolyse herrührenden Säure nicht möglich war.

Schließlich erreichten wir die Bestimmung des Säuregehalts, indem wir in CO_2-freier Lösung gegen Phenolphthalein bis zur vollständigen Fällung des Fe titrierten, in einer gleichen Menge Fe gravimetrisch bestimmten, und die zur Fällung der berechneten Menge Fe theoretisch erforderliche Menge Lauge von der bei der Titration verbrauchten subtrahierten. Die Erkennung des Indikatorumschlags war trotz der Anwesenheit von braunem Hydroxyd recht gut, da es sich, besonders gegen Ende der Titration, nach dem Umschütteln immer rasch wieder absetzte. Daß ein merklicher Verbrauch von Lauge für die Reaktion von OH' mit Polythionation nicht auftrat, ging daraus hervor, daß nach Beendigung der Fe-Fällung die durch einen Tropfen Lauge gerötete Lösung minutenlang rot blieb.

Der Verbrauch an Lauge war 17,2% größer als zur Fe-Fällung nötig gewesen wäre. Da zur Neutralisation eines Mols Polythionsäure als zweibasische Säure ebensoviel Lauge erforderlich ist wie zur Fällung eines Mols $Fe^{\cdot\cdot}$, mußten 17,2% des Salzes aus der sauren Verbindung bestehen. Aus dem Schwefelgehalt ergab sich für Pentathionat berechnet ein Anteil von 16,7% saurem Salz. Die Übereinstimmung war also so gut, daß das Salz mit Sicherheit als ein Ferropentathionat anzusprechen war, das zu 83% aus neutralem und zu 17% aus saurem Salz bestand[1]).

Wir versuchten dann, neutrales Fe-Pentathionat dadurch zu erhalten, daß wir die Gase nur so lange einleiteten, bis die Hg-Reaktion

[1]) Im Gegensatz zu den Versuchen mit Ca und Alkali war ganz überwiegend Penthathionat entstanden, weil die Umsetzung des schwach basischen Eisenhydroxyds so langsam erfolgte, daß gleichzeitig auftretende freie Säure den Abbau von S_5O_6'' zu $S_4O_6 + S$ verhinderte.

braungelb war. Das wie oben gewonnene Salz zeigte das Verhältnis S : Fe = 5,06 : 1; der Laugeverbrauch war 7,2% höher als für neutrales Pentathionat berechnet wird. Da der S-Gehalt auf Pentathionat bezogen nur einem Säureanteil von 1,1% entsprach, mußte also in diesem Falle noch Tetrathionat beigemengt sein, und die Bildung von saurem Salz war nicht ganz vermieden worden.

Dann wollten wir reines saures Pentathionat herstellen und leiteten die Gase noch einige Stunden länger ein als zur Erreichung der gelben Hg-Reaktion erforderlich war. Die filtrierte Fe-Pentathionatlösung schied während des Eindampfens fortgesetzt S ab, so daß das erhaltene Rohsalz gelb gefärbt war. In der alkoholischen Lösung des Rohsalzes ging die S-Abscheidung weiter; bei Ätherzusatz fiel das Salz wieder stark S-haltig aus. Nach nochmaligem Umfällen war es weiß, aber die Analyse ergab jetzt ein Verhältnis S : Fe von nur 4,06 : 1. Das ursprünglich vorhandene saure Pentathionat war also weitgehend zersetzt. Wiederholungen der Versuche hatten das gleiche negative Ergebnis[1]).

Es gelang also nicht, reines Ferrobipentathionat herzustellen, ebensowenig wie einheitlich neutrales Ferropentathionat. Wir konnten aber die Existenz der beiden Verbindungen im kristallisierten Zustand zeigen und ihre Eigenschaften feststellen: Sie sind weiße, in Wasser, Alkohol und Aceton leicht lösliche Salze. Das saure Salz ist in Lösung sehr zersetzlich.

Zinkpentathionat: Um zu prüfen, ob unsere Methode auch bei anderen Schwermetallen anwendbar ist, führten wir einen Versuch mit Zink aus. Wir gingen von ZnO gefällt aus, das wir in Wasser aufschlämmten, und wählten als Zeitpunkt für die Umschaltung der Gasströme das erste Auftreten von Tetrathionat (Hg-Probe), da die restlose Umsetzung des Oxyds zum Thiosulfat wie beim Eisen erst in saurer Lösung erfolgte, in diesem Fall aber nicht an der Färbung zu erkennen war. Das aus der Lösung in gleicher Weise wie beim Eisen-Versuch gewonnene Salz zeigte das Verhältnis S : Zn = 5,34 : 1. Der Anteil an saurem Salz berechnet sich hieraus auf 6,9%, aus der Titration auf 6,5%. Es handelte sich also um ein Gemisch von 93% neutralem und 7% saurem Zinkpentathionat.

[1]) Im Vakuum unterhalb 30° konnte beim Einengen die Zersetzung verzögert werden, sie ging aber beim Lösen des Rohsalzes in Alkohol um so schneller vor sich.

IV. Das Zwischenprodukt der Reaktion von H_2S und SO_2

Bei den bisherigen Versuchen über die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 hatte kein Anzeichen auf die intermediäre Bildung einer Verbindung des zweiwertig positiven Schwefels schließen lassen. Da solche Verbindungen sehr unbeständig sind und höchstens mit Aldehyden verhältnismäßig beständige Verbindungen bilden, wie z. B. den Rongalit, lag der Gedanke nahe, Formaldehyd zum Versuch der Stabilisierung eines etwa auftretenden, unbeständigen Zwischenprodukts zu benutzen.

Als qualitativer Nachweis für das Auftreten einer Verbindung des zweiwertig positiven S kam vor allem die Reduktion von Indigo beim Erhitzen in saurer Lösung in Betracht.

Vorversuche bestätigten, daß weder H_2S noch SO_2 für sich allein diese Reduktion hervorrufen:

H_2S entfärbt zwar langsam Indigolösung, beim Kochen kehrt aber die Farbe sofort zurück; SO_2 verfärbt das Blau der Indigolösung in ein viel weniger intensives Rotviolett, das aber beim Erhitzen in die ursprüngliche Farbe übergeht. Die Rückfärbungen verlaufen gleichmäßig innerhalb der ganzen Flüssigkeit, während die Reoxydation von Lösungen, die mit Rongalit oder Hyposulfit entfärbt sind, durch den Luftsauerstoff von der Oberfläche her in Form einer sich allmählich an Ausdehnung und Farbintensität vertiefenden Schicht erfolgt, ein Zeichen, daß wirkliche Reduktion der Indigolösung stattgefunden hat.

Wir leiteten nun SO_2 und H_2S gleichzeitig in Wasser ein[1]), dem wir aber 10% Formaldehyd zusetzten. Die Lösung zeigte nach Entfernen des S durch $LaCl_3$ nur Verfärbung von Indigo, wie sie SO_2 hervorruft. Es hatte sich also kein reduzierender Stoff gebildet.

Wir leiteten jetzt in ein unter Eiskühlung hergestelltes Gemisch von 8 cm^3 40%igem CH_2O und 100 cm^3 0,5 n-NaOH bis zur schwachsauren Reaktion H_2S und SO_2 im Verhältnis 1 : 1 ein. Die Lösung war schwach grünlich gefärbt. Bei Zusatz von 1 Tropfen 0,5%iger Indigolösung zu einigen Kubikzentimetern der Reaktionslösung und Erhitzen zum Sieden trat deutliche Entfärbung zu hellgelb ein, die nach einigen Minuten in der für wirkliche Reduktion charakteristischen Weise an der Oberfläche zurückzugehen begann. Bei Zusatz von weiteren 3—4 Tropfen Indigo und Erwärmen wurden auch diese noch entfärbt. Beim Sieden war eine starke weiße Trübung aufgetreten, die durch Thioformaldehyd verursacht war. Beim Erwärmen mit Mineralsäure

[1]) W. Spring, Bull. de l'Acad. Royale de Belg. **45** (1878), 579, hat einmal H_2S und SO_2 in Wasser eingeleitet und eine angeblich Indigo reduzierende Lösung erhalten. Spätere Autoren konnten aber den Versuch niemals reproduzieren.

trat starke Schwefelabscheidung auf als Zeichen dafür, daß als Hauptprodukt Thiosulfat entstanden war.

Das Vorhandensein eines reduzierenden, vielleicht rongalitähnlichen Stoffes schien somit erwiesen, wenn auch seine Menge recht klein war. Um ihn in höheren Konzentrationen zu erhalten, variierten wir die Versuchsbedingungen in folgenden Richtungen:

1. Erhöhung der Ausgangskonzentrationen von NaOH und CH_2O.
2. Änderung des molaren Verhältnisses von NaOH und CH_2O.
3. Änderung des Molverhältnisses von H_2S und SO_2.
4. Einhaltung bestimmter Temperaturen zwischen -15 und $+50^0$.

1. Die Reduktionskapazität der Lösungen konnte durch Erhöhung der Ausgangskonzentrationen bis auf 3-normal an NaOH und 6-molar an CH_2O soweit gesteigert werden, daß 10 cm^3 bis zu 1 cm^3 0,5%ige Indigolösung entfärbten. Höhere Konzentrationen an NaOH und CH_2O zu benutzen war nicht ratsam, da sonst die Cannizzarro'sche Reaktion eintrat[1]).

Bei den weiteren Versuchen gingen wir mit der Konzentration der NaOH nicht über 2 n hinaus und hielten die Temperatur der Lösungen außer in den unter 4. besprochenen Fällen auch beim Einleiten der Gase unterhalb 0^0.

2. Bisher hatten wir CH_2O im Überschuß angewandt (2 Mol auf 1 Mol NaOH), während das Verhältnis im Rongalit 1 : 1 ist. Wir variierten jetzt das Verhältnis CH_2O : NaOH von 1 : 1 bis 3 : 1 unter Beibehaltung der übrigen Versuchsbedingungen. Die erhaltenen Lösungen unterschieden sich untereinander in ihrem Reduktionsvermögen nicht sehr erheblich. Die mit dem Verhältnis CH_2O : NaOH = 2 : 1 hergestellten reduzierten am besten.

Bei anderen Versuchen ließen wir das Formalin erst während des Einleitens der Gase zutropfen. Die so gewonnenen Lösungen reduzierten durchweg schwächer als die gleich mit CH_2O versetzten.

Um den Einfluß der Alkalität auf die Ausbeute an reduzierenden Körper zu untersuchen, ließen wir zu schwach alkalischen CH_2O-Lösungen während des Einleitens allmählich Natronlauge zufließen, so daß die Alkalikonzentration bis zur Beendung des Versuchs auf

[1]) Die dabei entstehende Ameisensäure wäre für unsere Untersuchungen störend gewesen, da sie H_2SO_3 reduzieren kann. Um diese Fehlermöglichkeit auszuschließen, machten wir folgenden Leerversuch: 60 cm^3 Formalin wurden unter Kühlung auf 0^0 mit 100 cm^3 4 n-NaOH vermischt, und in das Gemisch wurde bei 0^0 SO_2 bis zur Neutralisation der Lösung eingeleitet. Die erhaltene Lösung reduzierte kein Indigo.

etwa n/10 gehalten wurde. Auch dieses Verfahren gab ungünstige Resultate im Verhältnis zu dem zuerst angewandten.

3. Wir variierten nun die Strömungsgeschwindigkeiten von H_2S und SO_2. Bei diesen Versuchen wandten wir stets das als günstig erprobte Molverhältnis $CH_2O : NaOH = 2 : 1$ an, und mischten beide Substanzen vor dem Einleiten. Es zeigte sich, daß bei Verkleinerung des Verhältnisses $H_2S : SO_2$ unter 1 : 1 die entstehenden Reaktionslösungen stark abnehmende Reduktionskapazität hatten. Bei Vergrößerung des Verhältnisses von $H_2S : SO_2$ bis auf 2 : 1 blieb die Reduktionskraft annähernd gleich, weiterhin nahm sie langsam ab. Änderung der absoluten Strömungsgeschwindigkeiten im Gebiet von 0,05—0,30 Liter/Min. war ohne Einfluß.

4. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur verwendeten wir Konzentrationen von nur n/10-NaOH. Zwischen —15 und + 50° C wurden unter sonst gleichen Bedingungen Lösungen erhalten, die sich in ihrem Reduktionsvermögen nur wenig unterschieden. 0° C schien die beste Arbeitstemperatur zu sein.

Danach konnten wir folgende Bedingungen als am geeignetsten zur Gewinnung möglichst stark reduzierender Lösungen ansehen: Anwendung eines Gemisches, das auf 1 Mol NaOH (Konzentration 2 n) 2 Mol CH_2O enthält und gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 bei etwa 0°. Beispiel: Es wurden unter Eiskühlung und Rührung zu 100 cm³ 2 n-NaOH 30 cm³ 40%iges Formalin gegeben und in das Gemisch je 0,1 Liter/Min. H_2S und SO_2 bis zur Rötung von Lackmus eingeleitet.

Die Prüfung der bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Lösungen auf ihre Reduktionskapazität war nur halbquantitativ vorgenommen worden. Wir hatten nämlich die Zeiten verglichen, in denen bei 80° gleiche Mengen der Reaktionslösungen eine bestimmte Anzahl von Kubikzentimeter einer 0,5%igen Indigolösung entfärbten. Die Zeiten betrugen für 10 cm³ Reaktionslösung je nach deren Herstellungsweise 1—20 Min. In gleicher Weise hergestellte Lösungen brauchten recht gut übereinstimmende Zeiten.

Es ist aber nicht mit Sicherheit zu sagen, ob der reduzierende Stoff Rongalit war, wenigstens nicht nach den bisherigen Versuchen. Eine Beobachtung, die wir bei unseren quantitativen Bestimmungen machten, sprach unbedingt dagegen: Rongalit reduziert beim Ansäuern mit Mineralsäure schneller als in neutraler Lösung. Unsere schwach schwefligsauren Reaktionslösungen reduzierten nach Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Essigsäure ebenso wie vorher. Nahm

man jedoch mehr Essigsäure oder Mineralsäure, so verloren sie ihr Reduktionsvermögen schnell und vollständig.

Diese Feststellung veranlaßte uns, den Einfluß anderer Schwefelverbindungen auf 0,5%ige Indigolösung bei Anwesenheit von CH_2O zu untersuchen. Das Ergebnis war, daß auch in Gegenwart von CH_2O keine der folgenden genannten Verbindungen eine Reduktion von Indigo verursachte:

1. H_2S. a) Gesättigtes H_2S-Wasser entfärbt Indigolösung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch. Beim Kochen kehrt die Farbe bald in der vorigen Intensität zurück, wobei die Lösung sich überall gleichmäßig durchfärbt. b) H_2S-Wasser, das mit einem Überschuß von CH_2O versetzt ist, entfärbt weder in der Kälte noch in der Hitze. (Bindung des S'' als CH_2S.)

2. NaHS. NaHS allein entfärbt infolge seiner Alkalität ebenso wie NaOH. a) NaHS, mit Essigsäure gerade angesäuert, entfärbt Indigo langsam; die Farbe kehrt beim Kochen zurück. Mit H_2SO_3 angesäuert gleiches Verhalten. b) NaHS, mit CH_2O-Überschuß versetzt und mit Essigsäure oder H_2SO_3 angesäuert: Keine Entfärbung.

3. H_2SO_3. a) Wäßrige schweflige Säure verfärbt Indigo augenblicklich in Rotviolett; je höher die SO_2-Konzentration, desto rötlicher und schwächer die Farbe. Sie geht beim Erhitzen schon unterhalb 100° in die normale, intensive Indigofarbe über. b) Schweflige Säure, mit überschüssigem CH_2O versetzt, entfärbt und verfärbt weder in der Kälte noch in der Wärme.

4. $NaHSO_3$. Na-Bisulfitlösung verhält sich gegenüber Indigo ebenso wie schweflige Säure. Reines kristallisiertes Na-Formaldehydbisulfit wirkt in keiner Weise auf Indigo ein.

5. $Na_2S_2O_3$. Thiosulfatlösung entfärbt Indigo mit oder ohne CH_2O weder selbst noch durch seine Zersetzungsprodukte beim Kochen mit verdünnter Säure[1]).

6. Lösungsgemische von NaHS, $NaHSO_3$ und $Na_2S_2O_3$ zeigen dasjenige Verhalten gegen Indigo, das dem HS' oder dem HSO_3' zukommt, je nachdem, welches Anion im Überschuß ist. Bei Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd entfärben sie nicht.

Nach diesen Feststellungen konnten wir nicht mehr daran zweifeln, daß in unseren Reaktionslösungen eine Verbindung des zweiwertig positiven Schwefels enthalten war, wenn es sich auch nicht um Rongalit handelte, wie aus dem abweichenden Verhalten gegen Säure hervorging. In einigen anderen Eigenschaften zeigte sich wieder Übereinstimmung mit denen des Rongalits.

Bei Gegenwart von CN' erfolgte die Entfärbung von Indigo bereits in der Kälte, und zwar auch dann, wenn die Lösung nach dem Zusatz von Cyannatrium noch sauer reagierte. Nach Zusatz eines CH_2O-Überschusses zu einer fertigen Reaktionslösung reduzierte sie

[1]) Konzentrierte Thiosulfatlösungen reduzieren beim Ansäuern mit Mineralsäure im Augenblick des Ansäuerns eine Spur Indigolösung [O. v. Deines, Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1929), 13].

Indigo auch in der Siedehitze nicht merklich. Rongalit zeigt, wie wir feststellten, das gleiche Verhalten; auch Hyposulfit reduziert bei Gegenwart von viel CH_2O nicht.

Solche durch viel CH_2O unwirksam gemachten Hyposulfit- oder Rongalitlösungen erhalten ihre normalen Eigenschaften nach Zusatz von Bisulfit zurück. Unsere Lösungen enthielten von der Darstellung her freien CH_2O, sie mußten deshalb in ihrer Reduktionswirkung behindert sein. Andererseits mußte sich diese Reduktionswirkung wie beim Rongalit durch Bisulfit stark beschleunigen lassen. Das war auch der Fall: Lösungen, die nach Anfärben mit einigen Tropfen Indigolösung im Reagenzglas rasch auf etwa 90° erwärmt wurden, entfärbten bei Zugabe von 1 cm^3 konz. $NaHSO_3$-Lösung zu der bis dahin noch unveränderten Flüssigkeit schlagartig[1]). Tropfenweise weiter hinzugefügte Indigolösung wurde ebenfalls momentan entfärbt, bis schließlich das Reduktionsvermögen ebenso plötzlich erschöpft war. Die Wirkung des Bisulfits war nur eine beschleunigende, denn die dabei verbrauchte Menge Indigo war ungefähr ebenso groß wie ohne Bisulfit bei längerem Kochen. An den bei Gegenwart von nicht zuviel Bisulfit entfärbten Lösungen war besonders deutlich die von der Flüssigkeitsoberfläche her fortschreitende Reoxydation zu beobachten.

Wir waren bestrebt, eine quantitative Bestimmungsweise für unseren reduzierenden Stoff zu finden. Dabei traten große Schwierigkeiten auf. Von den in der Literatur für Rongalit angegebenen Methoden war keine geeignet, da unsere CH_2S-haltigen Lösungen z. B. fortgesetzt H_2S abgaben, und deshalb jodometrische oder mit Schwermetallen (Ag, Cu-Ammoniak) arbeitende Verfahren versagten. Schließlich erkannten wir, daß auf Reduktion von organischem Farbstoff beruhende Methoden noch am besten geeignet waren. Wir versuchten, Indigo wegen seiner leichten Reoxydierbarkeit zu vermeiden, und nahmen Azofarbstoffe. Es zeigte sich jedoch, daß auch diese mit den Nebenbestandteilen unserer Lösungen reagierten. Schließlich erwies sich eine Variation der zur Titration von Hyposulfit viel benutzten Indigomethode als brauchbar.

Die Änderung bestand in der Verwendung von Bisulfit als Beschleuniger und Titration bei erhöhter Temperatur[2]). Wir fanden,

[1]) Bei dieser Temperatur bewirkt Bisulfit selbst keine Verfärbung.

[2]) J. M. Jones u. W. Spaans [Journ. of Ind. and Engin. Chem. 8 (1917) 1001] haben das umgekehrte Verfahren zur Wertbestimmung von Indigo mit Rongalit benutzt.

daß die Methode auch bei Anwesenheit von H_2S gut reproduzierbare Werte gab. Wir setzten abgemessenen Mengen unserer Reaktionslösungen etwa die gleichen Mengen 35% $NaHSO_3$-Lösung zu, ließen einen Überschuß gestellter Indigolösung einfließen, erwärmten 5 Min. auf 80°, kühlten auf Zimmertemperatur ab und titrierten mit gestellter Hyposulfitlösung zurück, alles in der bei Hyposulfit üblichen Weise unter Luftabschluß im inerten Gasstrom. Die Urstellung des Hyposulfits erfolgte durch Silberreduktion[1]).

Beispiel einer Titration:

Stellung der Indigolösung. 20 cm³ verbrauchen 17,1 cm³ Hyposulfit. Stellung der Hyposulfitlösung. 25 cm³ fällen 0,1035 g Ag. Die Lösung ist 0,019 normal (in bezug auf zweiwertigpositiven S).

1. 5 cm³ der zu untersuchenden Lösung + 10 cm³ 35%ige Bilsulfitlösung + 20 cm³ Indigolösung. — Rücktitration mit 16,0 cm³ Hyposulfit. 5 cm³ der zu untersuchenden Lösung entsprechen 17,1—16,0 = 1,1 cm³ Hyposulfit.

2. 10 cm³ der zu untersuchenden Lösung + 10 cm³ 35%ige Bisulfitlösung + 20 cm³ Indigolösung. — Rücktitration mit 14,9 cm³ Hyposulfit. 10 cm³ der zu untersuchenden Lösung entsprechen 17,1—14,9 = 2,2 cm³ Hyposulfit.

1 cm³ der zu untersuchenden Lösung entspricht 0,22 cm³ der Hyposulfitlösung.

Die Lösung ist 0,22·0,19 = **0,0042** n (in bezug auf zweiwertig positiven S).

Der Gehalt der Lösungen an dem reduzierenden Körper war also sehr gering. Wegen Zersetzlichkeit und leichter Oxydierbarkeit hatten präparative Versuche zur Anreicherung keinen Erfolg. Durch Einengen im Vakuum konnte die Reduktionskapazität vorübergehend bis auf etwa das Fünffache gesteigert werden, weiterhin nahm sie stets wieder ab. Schon beim Stehen in geschlossenen Gefäßen sank sie sehr schnell, z. B. innerhalb einer Woche auf $^1/_5$ des ursprünglichen Wertes.

Theoretischer Teil

Die Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wäßriger Lösung, die zu Polythionsäuren führt, ist in neuerer Zeit Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen[2]). Man versuchte festzustellen, auf welchem Wege die Polythionsäuren entstehen, ob primär labile Zwischenprodukte von einer niedrigen Oxydationsstufe des Schwefels auftreten, und welcher Art diese Zwischenprodukte wären. Über alle diese Fragen besteht keine einheitliche Auffassung und es ist bisher aus den in der Einleitung angegebenen Gründen nicht gelungen,

---

[1]) A. Seyewetz u. Bloch, Bull. Soc. Chim. **35** (1906), 293

[2]) Vgl. Fußnote 2, S. 1.

eine allgemein anerkannte Theorie der WACKENRODER'schen Flüssigkeit aufzustellen.

1. Thioschweflige Säure als Zwischenprodukt

Daß bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 ein labiles Zwischenprodukt auftritt, hat zuerst DEBUS[1]) vermutet. Neuere Autoren stimmen in der Annahme von Verbindungen des zweiwertig positiven Schwefels als Zwischenprodukte überein[2]).

Da wir bei der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 durch Zusatz von Formaldehyd einen Indigo reduzierenden Stoff nachweisen konnten, wird die bisherige Zwischenprodukt-Hypothese zu einer experimentell gesicherten Tatsache erhoben. Zwar war eine Isolierung des reduzierenden Stoffes nicht möglich, weil er wegen seiner Labilität nicht genügend anzureichern war, aber aus seinen Reaktionen ergab sich, daß es sich nicht um einen Abkömmling der Sulfoxylsäure, sondern wahrscheinlich der als Zwischenprodukt geforderten thioschwefligen Säure, $H_2S_2O_2$, handelt. Auf Grund seines Vorhandenseins und seiner Reaktionen kann man entscheiden, welcher der beiden von F. FÖRSTER und A. HORNIG[3]) und H. P. BASSET und R. G. DUR-

[1]) H. DEBUS, l. c.

[2]) C. H. HANSEN [Ber. **66** (1933), 1000] will neuerdings den Zusammenhang zwischen Körpern der Oxydationsstufe des SO und den Polythionsäuren, der ihm nur formell begründet zu sein scheint, ablehnen. Als Hauptargument gegen diesen Zusammenhang betrachtet er die Tatsache, daß es bisher niemals gelungen ist, bei der Bildung oder Zersetzung von Polythionsäuren starke Reduktionswirkungen zu beobachten, wie sie den Verbindungen des zweiwertig positiven Schwefels eigen sind.

[3]) F. FÖRSTER u. A. HORNIG (l. c.) haben folgende Theorie aufgestellt: Es treten zunächst 1 Mol H_2S und 1 Mol H_2SO_3 zu thioschwefliger Säure zusammen, und auf diese wirkt dann ein weiteres Mol H_2SO_3 unter Bildung von Sulfoxylsäure ein:

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O$$
$$H_2S_2O_2 + H_2SO_3 + H_2O = 3H_2SO_2.$$

Die Sulfoxylsäure steht als sehr schwache Säure in Lösung mit ihrem Anhydrid im Gleichgewicht, und dieses polymerisiert augenblicklich zu Thioschwefelsäure.

$$2(H_2SO_2 = SO + H_2O)$$
$$2SO + H_2O = S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$$
$$\overline{2H_2SO_2 = S_2O_3'' + 2H^{\cdot} + H_2O}$$

Die Bildung des stets auftretenden elementaren Schwefels erfolgt durch Einwirkung von H_2S auf H_2SO_2: $H_2SO_2 + H_2S = 2S + 2H_2O$.

RANT[1]) in neuer Zeit aufgestellten Theorien über die Primärreaktionen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit der Vorzug zu geben ist.

Beiden Theorien gemeinsam ist die Annahme von Sulfoxylsäure als eines der ersten Zwischenprodukte. Als weitere Zwischenprodukte nehmen BASSET und DURRANT die hyposchweflige Säure und ein Isomeres derselben an, FÖRSTER dagegen die hypothetische thioschweflige Säure. Von dieser läßt sich bisher nur sagen, daß sie ein starkes Reduktionsmittel sein muß. Ihre sonstigen Eigenschaften bzw. die ihrer Formaldehydverbindung können aber durchaus andere sein als die der Sulfoxylsäure und ihrer Formaldehydverbindung oder die der hyposchwefligen Säure.

Wir haben nun gefunden, daß unser reduzierender Körper sich vom Formaldehydsulfoxylat z. B. durch sein Verhalten Säuren gegenüber stark unterscheidet. Daraus schließen wir, daß es sich bei ihm nicht um einen Stoff der Sulfoxylatklasse handelt, sondern um eine Verbindung, die die FÖRSTER'sche Theorie von der $H_2S_2O_2$ bestätigt. Die Entstehung eines solchen Körpers ist nach dem Reaktionsschema von BASSET und DURRANT nicht möglich. Hyposulfitartige Zwischenkörper, wie sie BASSET und DURRANT fordern, werden nicht gebildet, da unter unseren Bedingungen aus Hyposulfit und CH_2O Formaldehydbisulfit und Rongalit entstehen müßte, den wir aber nicht fanden.

Der eine von uns hat bereits früher[2]) darauf hingewiesen, daß es sich bei den klebrig-zähen, emulgierbaren Schwefelfällungen in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht um reinen Schwefel handelt, sondern um Hydropolysulfid, das Schwefel teils gelöst, teils mechanisch eingeschlossen enthält. Die Entstehung dieses Hydropolysulfids deutet auch auf die Bildung eines Zwischenproduktes hin, und ist durch das Auftreten von $H_2S_2O_2$ bedingt nach:

$$H_2S + H_2S_2O_2 = H_2SO_2 + H_2S_2, \qquad (1)$$

wobei die entstandene Sulfoxylsäure mit weiterem H_2S zu Schwefel und H_2O nach:

[1]) H. BASSET u. R. G. DURRANT (l. c.) vertreten eine etwas kompliziertere Auffassung: H_2S wirkt auf $H_2S_2O_5$ (pyroschweflige Säure) unter Bildung von Sulfoxylsäure und einer aus 2 Molen Sulfoxylsäure kondensiert gedachten Säure, HO·S·O·S·OH, ein:

$$H_2S + H_2S_2O_5 = S(OH)_2 + HO{\cdot}S{\cdot}O{\cdot}S{\cdot}OH$$

Die beiden Sulfoxylsäuren sollen dann über die hyposchweflige Säure, HO·S·O·SO·OH, und ein von BASSET und DURRANT angenommenes Isomeres derselben, $(HO)_2S{\cdot}SO_2$, mit Thioschwefelsäure in Beziehung stehen.

[2]) O. v. DEINES [Koll.-Zeitschr. **62** (1933), 145].

$$H_2SO_2 + H_2S = 2S + 2H_2O \qquad (2)$$

reagiert, oder zu Thioschwefelsäure wird nach:

$$2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (3)$$

Die Tatsache, daß die freie Säure, $H_2S_2O_2$, ebenso wie die Sulfoxylsäure in der gewöhnlichen Wackenroder'schen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden kann, ist nicht verwunderlich, wenn man die außerordentlich große Unbeständigkeit und Reaktionsfähigkeit der niederen Oxyde des Schwefels und ihrer Hydrate bedenkt. Hinzu kommt, daß in der Wackenroder'schen Flüssigkeit den labilen Zwischenprodukten dauernd die Möglichkeit zur weiteren Umsetzung mit den Ausgangsstoffen gegeben ist.

Das Primärprodukt konnte nur dadurch teilweise der Zersetzung entzogen werden, daß wir ihm die Möglichkeit gaben, eine dem Formaldehydsulfoxylat analoge Formaldehyd-Alkaliverbindung zu bilden. Seine Konzentration blieb aber auch unter dem stabilisierenden Einfluß des Formaldehyds gering (0,004 n für zweiwertig positiven S), weil $H_2S_2O_2$ wahrscheinlich zu H_2SO_2, und über diese zu Thioschwefelsäure reagiert. Da nun Sulfoxylsäure sicher eine sehr schwache, Thioschwefelsäure aber nach ihrer Leitfähigkeit eine sehr starke Säure ist, muß das Gleichgewicht $2H_2SO_2 \rightleftarrows S_2O_3'' + 2H^{\cdot} + H_2O$ durch Alkali ganz nach der Thiosulfatseite verschoben werden, was auch der Fall ist, wie die Versuche von Förster und Kircheisen[1]) und unsere Versuche (Teil II) zeigen. Die zum Thiosulfat führenden Reaktionen verlaufen, wie Förster und Kircheisen feststellten, sehr rasch. Aus diesem Grunde ist die jeweilige Konzentration der Primärprodukte gerade in alkalischer Lösung sehr klein, und es können nur kleine Mengen der Formaldehydverbindung entstehen, obwohl diese selbst nicht ganz unbeständig ist.

Wir betrachten demnach das gefundene Zwischenprodukt als die thioschweflige Säure, die nach

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (4)$$

gebildet wird. Bemerkenswert ist, daß wir, wie es nach dieser Gleichung zu erwarten ist, das Zwischenprodukt in günstiger Ausbeute bei dem Gasverhältnis $H_2S : SO_2 = 1 : 1$ erhielten.

---

[1]) F. Förster u. E. Kircheisen, l. c.

2. Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt

In der WACKENRODER'schen Flüssigkeit läßt sich Thioschwefelsäure nur in geringer Menge nachweisen. Leitet man dagegen H_2S und SO_2 in Alkali ein, so entsteht fast quantitativ Thiosulfat. In alkalischer Lösung wird also die Thiosulfatstufe der WACKENRODER-schen Flüssigkeit stabilisiert. Legt man der Thiosulfatbildung den von FÖRSTER und HORNIG (l. c.) aufgestellten Reaktionsmechanismus (S. 23) zugrunde, so müßte Sulfoxylsäure als Vorstadium der Thiosulfatbildung durch Einwirkung von H_2SO_3 auf die thioschweflige Säure entstehen. Da wir aber bei unserer präparativen Herstellung der Thiosulfate nicht mit SO_2-, sondern mit H_2S-Überschüssen arbeiten, kann das erhaltene Thiosulfat nur durch die Einwirkung von H_2S auf die thioschweflige Säure bzw. deren Salze entstehen. Den Vorgang formulieren wir, obwohl wir in alkalischer und später infolge der Thiosulfatbildung neutral werdender Lösung arbeiten, der Übersichtlichkeit halber folgendermaßen:

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (4)$$

$$H_2S_2O_2 + H_2S = 3S + 2H_2O \qquad (6b)$$

$$3S + 3H_2SO_3 = 3H_2S_2O_3\,^{1}) \qquad (6c)$$

$$2H_2S + 4H_2SO_3 = 3H_2S_2O_3 + 3H_2O \qquad (5)$$

Da beim Einleiten der Gase in NaOH die sauren Salze gebildet werden, können wir die Bruttogleichung aufstellen nach:

$$2HS' + 4HSO_3' = 3S_2O_3'' + 3H_2O \qquad (5a)$$

Nach dem experimentellen Befund reagieren die Gase, auch wenn man mehr H_2S als SO_2 anwendet, nur in diesem molekularen Verhältnis. Überschüssiger H_2S entweicht unverbraucht.

Ausdrücklich sei bemerkt, daß der aufgestellte Reaktionsmechanismus für die Thiosulfatbildung in der alkalischen bzw. neutral werdenden Lösung Gültigkeit hat. Die Addition von Schwefel an Natriumsulfit, die für die Thiosulfatbildung eine gewisse Rolle spielt, ist in der obigen Gleichung 6c enthalten. Diese sehen BASSET und DURRANT[2]) als wesentlich mitbeteiligt bei der Bildung der Thioschwefelsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit an, was aber dort nur untergeordnet der Fall sein kann, weil allein das Ion SO_3''

[1]) Ob die Anlagerung des Schwefels an Natriumsulfit unmittelbar verläuft, bleibe dahingestellt.

[2]) H. BASSET u. R. G. DURRANT, l. c., S. 1441.

zur Schwefelaufnahme in Frage kommt, und dieses Ion, wie Förster und Kircheisen[1]) bemerken, bei der hohen H˙-Ionenkonzentration der Wackenroder'schen Flüssigkeit kaum in Erscheinung tritt.

Wir stehen auf dem Standpunkt, daß das Thiosulfat in alkalischer Lösung durch Wechselwirkung von HS' und HSO_3' über die thioschweflige Säure (vgl. das Schema S. 26) gebildet wird, und daß Thioschwefelsäure, die man in alkalischer bzw. neutraler Lösung stabilisieren kann, ein wichtiges Zwischenglied für die Bildung der Polythionsäuren in der Wackenroder'schen Flüssigkeit ist. Das Entstehen der Thioschwefelsäure in der nach der gewöhnlichen Art hergestellten Wackenroder'schen Flüssigkeit, in der ein Überschuß von H_2SO_3 vorhanden ist, kann dadurch zustandekommen, daß H_2SO_3 mit thioschwefliger Säure reagiert:

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (6)$$

$$H_2S_2O_2 + H_2SO_3 = H_2S_2O_3 + H_2SO_2 \qquad (7)$$

Arbeitet man jedoch mit einem H_2S-Überschuß bei der Herstellung der Wackenroder'schen Flüssigkeit, so wirkt H_2S auf $H_2S_2O_2$ ein nach:

$$H_2S + H_2S_2O_2 = H_2SO_2 + H_2S_2 \qquad (8)$$

Diese Reaktion ist außerordentlich wahrscheinlich, weil der eine von uns Wasserstoffpersulfide bei der Wackenroder'schen Reaktion gefunden hat[2]). Beim Zerfall des H_2S_2 entstehender H_2S entweicht, zumal wir bei der Herstellung der Wackenroder'schen Flüssigkeit mit einem Überschuß von H_2S arbeiten, ohne in Reaktion zu treten. Höchstens könnte er H_2SO_2 abbauen nach:

$$H_2S + H_2SO_2 = 2S + 2H_2O. \qquad (2)$$

Die nach Gleichung (8) gebildete Sulfoxylsäure wird sofort zu Thioschwefelsäure nach:

$$2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O. \qquad (3)$$

3. Die Bildung der Polythionsäuren

Bekanntlich wird Thioschwefelsäure stets nur in geringer Menge in der Wackenroder'schen Flüssigkeit gefunden. Die stabilen Endprodukte der Reaktion zwischen H_2S und SO_2 sind (außer S und H_2O) Tetra- und Pentathionsäure. Daß die Polythionsäurebildung über die Thioschwefelsäure vor sich geht, ist unbestritten, aber über die

---

[1]) F. Förster u. E. Kircheisen, l. c., S. 59.

[2]) O. v. Deines, l. c.

Frage, welche der Polythionsäuren zuerst entsteht, gehen die Meinungen völlig auseinander.

Debus[1]) hatte die Tetrathionsäure für die primär gebildete Polythionsäure angesehen: $3\,SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6$, aus der durch Zerfalls- und gegenseitige Aufschwefelungsreaktionen teilweise $H_2S_5O_6$ entstehen sollte. Seine Annahme wurde später insbesondere aus reaktionskinetischen Gründen allgemein verworfen.

Man stellte sich jetzt vielfach die Pentathionsäurebildung als eine Art Polymerisierung von S_2O_3'' nach der Bruttogleichung: $5\,S_2O_3'' + 6H^{\cdot} = 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O$, und die Tetrathionsäurebildung als einen Abbau der primär entstandenen Pentathionsäure vor. Diese Ansicht wurde besonders von F. Raschig[2]) auf Grund der fast quantitativen Überführbarkeit von Thiosulfat in Pentathionsäure durch konzentrierte Salzsäure und Katalysatoren, und von F. Förster[3]) vertreten. Förster stellte sich die Bruttogleichung hervorgegangen aus Einzelreaktionen vor, als deren wichtigste uns die folgende erscheint: $SO + 2HS_2O_3' = S_5O_6'' + H_2O$. Basset und Durrant[4]) haben die Förster'sche Theorie abgelehnt. Sie betrachten die Trithionsäure als die zuerst gebildete Polythionsäure, aus der die andern durch Anlagerung von Schwefel hervorgehen sollen:

$$2\,H_2S_2O_3 = H_2S + H_2S_3O_6 \qquad (9)$$

$$S_3O_6'' + S = S_4O_6'' \qquad (10)$$

$$S_4O_6'' + S = S_5O_6'' \qquad (11)$$

F. Förster[5]) lehnt diese Spaltung von Thioschwefelsäure ab, hält aber die Bildung von Trithionsäure in der Wackenroder'schen Flüssigkeit nach:

$SO + 2HSO_3' = S_3O_6'' + H_2O$ und $4HSO_3' + S_2O_3'' = 2\,S_3O_6'' + 4H^{\cdot}$

und Entstehung höherer Polythionsäuren aus ihr durch Schwefelanlagerung für möglich.

---

[1]) H. Debus, l. c.

[2]) F. Raschig, l. c., S. 273.

[3]) F. Förster, Z. anorg. u. allg. Chem. **139** (1924), 246.

[4]) H. Basset u. R. G. Durrant, l. c.

[5]) F. Förster [Z. anorg. u. allg. Chem. **177** (1929), 67] weist darauf hin, daß Basset u. Durrant zur Annahme dieses Vorganges durch die Beobachtung kommen, daß Bleithiosulfat beim Kochen Sulfid und Trithionat bildet, und sagt dazu, daß eine Schlußfolgerung auf das Verhalten freier Anionen oder der Alkalisalze der Thioschwefelsäure und der Polythionsäuren aus den Reaktionen ihrer Schwermetallsalze erfahrungsgemäß sehr unsicher ist.

Zur Entscheidung der Frage ziehen wir unsere Versuche heran. Bei der von uns benutzten Variation der Wackenroder-schen Reaktion entsteht bis zu Temperaturen von etwa 70° $H_2S_5O_6$ als einzige Polythionsäure. Erst bei höherer Temperatur, bei der verdünnte Pentathionsäure bekanntlich einen Zerfall in $H_2S_4O_6$ und S erleidet, tritt auch Tetrathionsäure auf; Trithionsäure ist überhaupt nicht meßbar[1]). Dieser Befund ergibt einwandfrei, daß aus H_2S und H_2SO_3 nur $H_2S_5O_6$ entsteht, die nachträglich unter S-Abgabe zu $H_2S_4O_6$ zerfallen kann. In der gewöhnlichen Wackenroder'schen Flüssigkeit wird die primär entstehende Pentathionsäure durch den Überschuß an schwefliger Säure teilweise zu Tetrathionsäure abgebaut, wie auch F. Förster und A. Hornig[2]) ursprünglich annahmen.

Entscheidend für diese Auffassung ist die Tatsache, daß sich die Bildung der höheren Polythionate aus S_3O_6'' durch Aufschwefelung, wenigstens unter den in der Wackenroder'schen Flüssigkeit herrschenden Bedingungen, nicht nachweisen ließ[3]).

Wir haben auch noch H_2S und SO_2 gleichzeitig in Trithionatlösungen eingeleitet und gefunden, daß dabei trotz des Vorhandenseins großer Mengen naszierenden Schwefels das Trithionat nicht bzw. sehr langsam aufgeschwefelt wird. Wenn eine Aufschwefelung nur langsam stattfindet, Trithionsäure aber in der Wackenroder-schen Flüssigkeit nicht gefunden wird, kann sie überhaupt nicht vorhanden gewesen sein. Die Bildung von Trithionsäure nach Basset und Durrant sowohl wie nach der von Förster und Kircheisen

---

[1]) Außer H. Basset u. R. G. Durrant (l. c.) hat man stets nur Spuren von Trithionsäure in der Wackenroder'schen Flüssigkeit nachweisen können. (Vgl. Abegg, Handb. d. anorg. Chem. IV. 1, 1, S. 542ff.). Trithionsäure erscheint, wie schon E. Heinze (l. c.) beschreibt, wenn man die mit überschüssiger H_2SO_3 hergestellte Wackenroder'sche Flüssigkeit länger als einen Tag stehen läßt, ohne SO_2 zu entfernen. Sie kann primär bei sehr großen Überschüssen von SO_2 über die Sulfoxylsäure nach $H_2SO_2 + 2H_2SO_3 = H_2S_3O_6 + 2H_2O$ gebildet werden, oder auch über: $2H_2S_2O_2 + 3SO_2 = H_2S_3O_6 + H_2S_4O_6$ entstehen. Jedenfalls ist nach unserer Erfahrung Einwirkung eines Überschusses von SO_2 Bedingung. Qualitativ läßt sich der Versuch von Heinze gut bestätigen.

[2]) F. Förster u. A. Hornig, l. c., S. 144.

[3]) E. Heinze (l. c.) stellte bereits fest, daß sich der kolloide Schwefel in der Wackenroder'schen Flüssigkeit vollkommen indifferent verhält. Nach F. Demöff (Diss. Hannover 1923) wird auch naszierender Schwefel von Trithionat und Tetrathionat nicht aufgenommen.

zugegebenen Möglichkeit: $SO + 2HSO_3' = S_3O_6'' + H_2O$ scheidet damit aus[1]).

Es ergibt sich aus unseren gesamten experimentellen Befunden, daß die Bildung der Tetra- und Pentathionsäure in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nicht über etwa primär entstehende Trithionsäure erfolgen kann.

Alkalithiosulfat läßt sich, wie wir gezeigt haben, durch gleichzeitige Einwirkung von H_2S und SO_2 bei SO_2-Überschuß vollständig und schnell in Tetra- und Pentathionat überführen, von denen das primär gebildete Pentathionat zerfällt, so daß fast nur Tetrathionat gefunden wird. Hier entsteht untergeordnet Trithionat, weil ein Überschuß von SO_2 auf S_2O_3'' in verhältnismäßig hoher Konzentration einwirkt, was aber bei unserer Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit, bei der wir einen Überschuß H_2S anwandten, nicht eintreten kann, zumal auch S_2O_3'' dort stets nur in geringer Konzentration vorhanden ist. Es kann also die Bildung der andern Polythionate nicht über Trithionat erfolgen, wie es BASSET und DURRANT annehmen.

Es soll nun die Frage geklärt werden, weshalb bei der präparativen Ausnutzung der Reaktion entweder überwiegend Tetrathionat oder überwiegend Pentathionat gebildet werden kann: Da bei Thiosulfatumwandlung in Polythionat in der Lösung SO_3'' in hoher, $H^{\cdot}$ aber sehr in geringer Konzentration vorhanden ist, wird das entstehende S_5O_6'' viel schneller als in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit nach: $S_5O_6'' + SO_3'' = S_4O_6'' + S_2O_3''$ abgebaut[2]), so daß nur ein kleiner Teil des Pentathionats erhalten bleibt, der aber alsbald zerfällt. Er kann so gering werden, daß die Herstellung reiner Tetrathionate aus solchen Lösungen möglich ist. Leitet man SO_2 und H_2S länger als dazu notwendig ist ein, so wird die Lösung zunehmend saurer

[1]) Die Zerfallsreaktion des Bleithiosulfates fassen wir anders auf als andere Autoren und stellen uns die durch die Eigenschaften des Pb-Ions verursachte Thiosulfatzerlegung vor nach:

$$2H_2S_2O_3 = 2S + 2H_2SO_3$$
$$2S + 2H_2O = H_2SO_2 + H_2S$$
$$H_2SO_2 + 2H_2SO_3 = H_2S_3O_6 + 2H_2O$$
$$\overline{2H_2S_2O_3 = H_2S + H_2S_3O_6}$$

Die dritte Gleichung dieses Mechanismus' hat insofern eine Wahrscheinlichkeit, weil sie u. E. Veranlassung zur Bildung geringer Mengen S_3O_6'' in mit SO_2 versetzten Hyposulfitlösungen gibt.

[2]) A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **148** (1925), 225.

und es wird wie bei der Wechselwirkung zwischen H_2S und H_2SO_3 in wäßriger Lösung überwiegend freie Pentathionsäure gebildet. Das war bei denjenigen von unseren Versuchen der Fall, bei denen infolge der langsamen Umsetzung der Hydroxyde mit H_2S und SO_2 zu Thiosulfat von Anfang an die Konzentration von S_2O_3'' klein und die von $H^{\cdot}$ groß war. Aus diesen Lösungen konnten daher Pentathionate gewonnen werden.

Pentathionsäurebildung in der Wackenroder'schen Flüssigkeit

Wir haben bei der Einwirkung von H_2S und H_2SO_3 aufeinander von den Polythionsäuren Pentathionsäure als einzige erhalten. F. Förster und Mitarbeiter, welche die $H_2S_5O_6$ vielleicht als die primär gebildete Polythionsäure betrachten, haben den Mechanismus der Pentathionsäurebildung zu klären versucht. Sie stellten das folgende Reaktionsschema, in dem die hypothetische thioschweflige Säure und Sulfoxylsäure erschien, auf:

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O$$
$$H_2S_2O_2 + H_2SO_3 + H_2O = 3\,H_2SO_2$$

$$H_2S + 2\,H_2SO_3 = 3\,H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2SO_2 + H_2O \quad (12)$$

(vgl. S. 23). Als der Pentathionsäure liefernde Vorgang wird die Reaktion:

$$H_2SO_2 + 2\,H_2S_2O_3 = H_2S_5O_6 + 2\,H_2O^{1}) \quad (13)$$

angesehen. Nach der dritten Gleichung des Schemas wird bei der Bereitung der Wackenroder'schen Flüssigkeit zur Bildung der Pentathionsäure das Verhältnis $H_2S : SO_2$ wie 1 : 2 angewandt, wie es nach alter Erfahrung für das Erhalten hoher $H_2S_5O_6$-Mengen am günstigsten schien. Man erhält dabei 3 Mole H_2SO_2 oder ein Verhältnis von $H_2S_2O_3 : H_2SO_2 = 1 : 1$. Für die obengenannte, von F. Förster selbst geforderte Bildungsreaktion der Pentathionsäure ist aber das Verhältnis $H_2S_2O_3 : H_2SO_2 = 2 : 1$ Bedingung. Dieser Bedingung kann man aber nur genügen, indem man das zweite fehlende Mol Thioschwefelsäure zusetzt, wie wir es bei unseren Umwandlungsversuchen von Thiosulfat in Polythionate durch Einleiten von H_2S und überschüssigem SO_2 getan haben, oder indem man bei der Herstellung der Wackenroder'schen Flüssigkeit das Verhältnis der eingeleiteten Gase in $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ umdreht.

---

[1]) F. Förster u. R. Vogel, Z. anorg. u. allg. Chem. **155** (1926), 161.

Verwendet man einen Überschuß von SO_2, so ergibt sich, daß das FÖRSTER'sche Schema nur dann anwendbar ist, wenn man ein weiteres Mol Thiosulfat hinzusetzt. Beweis: Die beschriebene Umwandlung von $Na_2S_2O_3$ durch H_2S und überschüssige H_2SO_3 in Polythionat.

Wir haben auf Grund der eben angestellten Überlegungen ganz entgegen den Erfahrungen bei der Herstellung der WACKENRODER'schen Flüssigkeit statt mit einem SO_2-Überschuß mit einem H_2S-Überschuß gearbeitet und gerade das Verhältnis $H_2S : SO_2 = 2 : 1$ gewählt, das die einzige Gleichung aufweist, bei der aus H_2S und SO_2 nur Schwefel und Wasser entsteht[1]). Bei Anwendung dieses Gasverhältnisses erhielten wir reine Pentathionsäurelösungen, wie die Tabelle 1 des Versuchsteils zeigt. Wir formulieren daher die Pentathionsäurebildung in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit folgendermaßen:

$$H_2S + H_2SO_3 = H_2S_2O_2 + H_2O \qquad (4)$$

$$H_2S + H_2S_2O_2 = H_2SO_2 + H_2S_2 \qquad (1)$$

$$2H_2S + H_2SO_3 = H_2SO_2 + H_2S_2 + H_2O \qquad (14)$$

$$2H_2SO_2 = H_2S_2O_3 + H_2O \qquad (3)$$

$$2H_2S_2O_3 + H_2SO_2 = H_2S_5O_6 + 2H_2O^2) \qquad (13)$$

Erhöht man bei dieser Arbeitsweise die SO_2-Menge, so schaltet sich der Vorgang:

$$H_2SO_3 + H_2S_2O_2 = H_2S_2O_3 + H_2SO_2 \qquad (7)$$

ein, der der Erfahrung nach die Pentathionsäurebildung fördert, weil er u. E., wenn auch nicht in dem erforderlichen molekularen Verhältnis, unmittelbar die Ausgangsstoffe für die Bildung der Pentathionsäure liefert.

Zusammenfassung

1. Durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 in Wasser im Verhältnis der Bruttogleichung der WACKENRODER'schen Reaktion ($H_2S : SO_2 = 2 : 1$) erhält man eine WACKENRODER'sche Flüssigkeit, die entgegen den sonstigen Befunden als alleinige Polythionsäure Pentathionsäure enthält.

[1]) Vgl. Anmerkung S. 2.

[2]) Damit soll nicht die Möglichkeit der Pentathionsäurebildung als Anhydrosäure der Thioschwefelsäure ausgeschlossen sein, die man aus der Darstellungsmethode von $H_2S_5O_6$ aus hochkonzentrierten angesäuerten Thiosulfatlösungen zu folgern hat.

2. Durch gleichzeitiges Einleiten von H_2S und SO_2 im Verhältnis 2:1 in Alkali entsteht, ohne daß Schwefel ausfällt, aus dem Alkali quantitativ Thiosulfat. Setzt man das Einleiten über den Neutralpunkt hinaus fort, so verschwindet das Thiosulfat völlig, und es entsteht Pentathionat, das aber größtenteils sofort zu Tetrathionat abgebaut wird. Man kann also Thiosulfat so quantitativ in Polythionat überführen. Dazu muß aber nach Überschreiten des Neutralpunktes der Lösung mit einem SO_2-Überschuß gearbeitet werden.

3. Auf Grund dieser Erkenntnis ließen sich Vorschriften zur Herstellung von Thiosulfaten und Polythionaten angeben, nach denen bisher nicht bekannte Salze, wie das alkohollösliche Calciumtetrathionat, $CaS_4O_6 \cdot 2H_2O$, sowie Ferropentathionat erhalten wurden.

4. Das bisher nur hypothetische Zwischenprodukt der Reaktion zwischen H_2S und H_2SO_3 wurde durch Stabilisieren mit Formaldehyd aufgefunden. Es ließ sich in bis zu 0,004-normaler Lösung in bezug auf zweiwertig positiven Schwefel herstellen. Nach seinem Verhalten in der Reduktionswirkung gegenüber Indigo gehört es nicht dem Sulfoxylsäuretypus an, sondern muß ein Abkömmling der thioschwefligen Säure, $H_2S_2O_2$, sein.

5. Auf Grund der Befunde 1—4 wird eine Erklärung der Vorgänge in der Wackenroder'schen Flüssigkeit gegeben.

Lebenslauf

Ich, Hans Grassmann, wurde am 23. September 1907 in Grabow (Mecklenburg) als Sohn des Kaufmanns Ernst Grassmann geboren. Meine Schulausbildung schloß ich Ostern 1927 auf der Kirschner-Schule in Berlin mit der Reifeprüfung ab. Nach kurzer praktischer Tätigkeit in einem Werk der Metallindustrie begann ich im Winter-Semester 1927/28 mein Studium an der Universität Berlin. Im Mai 1931 bestand ich das Chemiker-Verbandsexamen bei den Herren Professoren Bodenstein, Schlenk und Leuchs. Die vorliegende Arbeit fertigte ich unter Leitung von Herrn Dr. von Deines im Physikalisch-chemischen Institut der Universität an. Ihm sowie allen meinen Lehrern bin ich zu Dank verpflichtet. Im Januar 1934 ließ ich mich exmatrikulieren. Im Sommer-Semester 1934 war ich als Hilfsassistent in dem von Herrn Professor Dr. Riesenfeld geleiteten anorganisch-chemischen Praktikum tätig.